

# **ANÁLISE INSTRUMENTAL**

## **INFRAVERMELHO**

### **TEORIA**

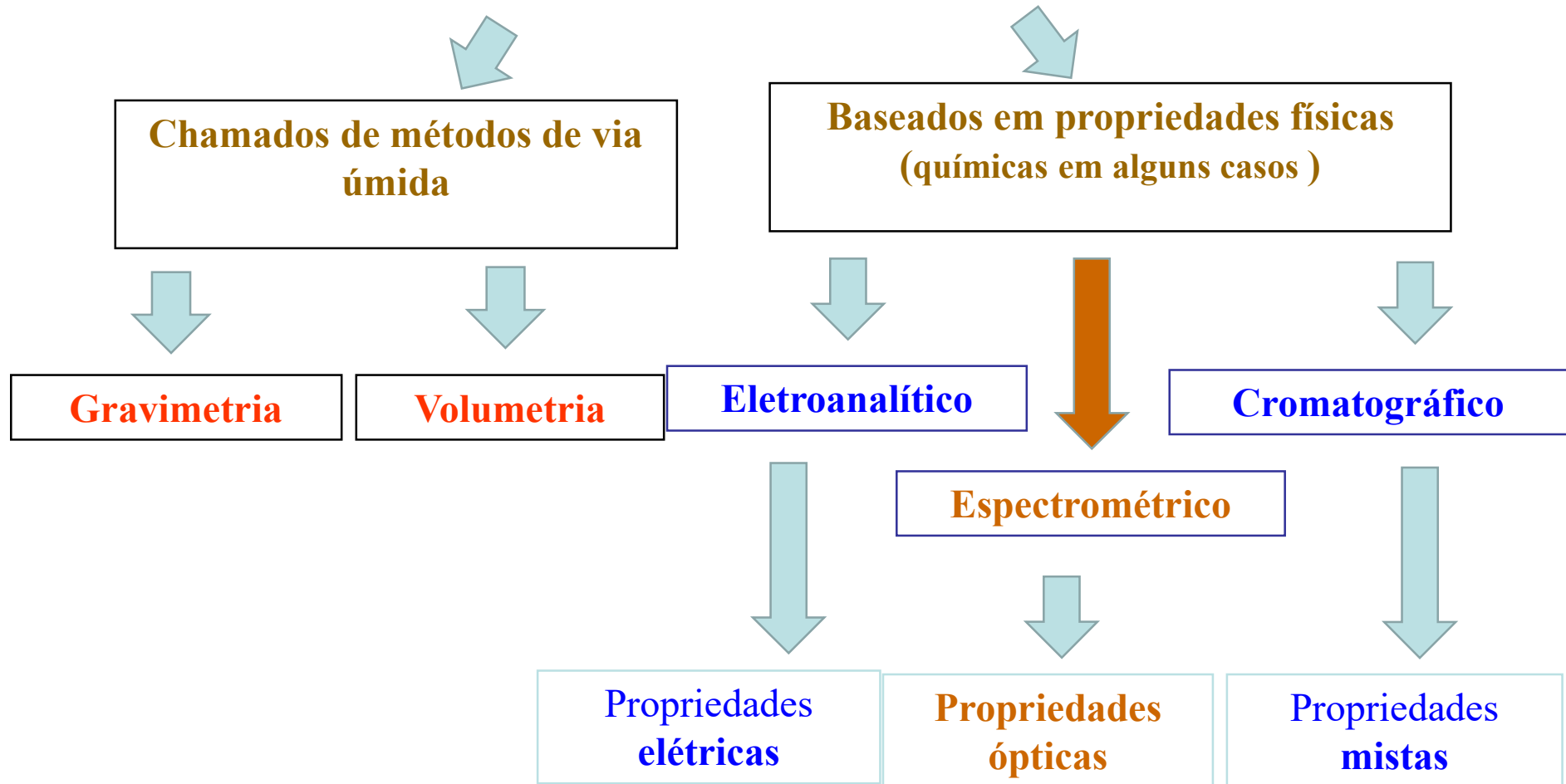
#### **(1ª PARTE)**

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

# INFRAVERMELHO

- **PLANO E AULA**
  - **FUNDAMENTOS DE FTÍR**
  - **EQUIPAMENTO**
  - **APLICAÇÕES**
  - **ESPECTROS/ANÁLISE**
  - **EXERCÍCIOS**
  - **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

# CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS (CLÁSSICOS E INSTRUMENTAIS)



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## REGIÕES DO INFRAVERMELHO

### REGIÕES DE MAIOR UTILIDADE

**14.290-4000cm<sup>-1</sup>**

**4000-400cm<sup>-1</sup>**

**700-200cm<sup>-1</sup>**

**Próximo**

**Médio**

**Distante**

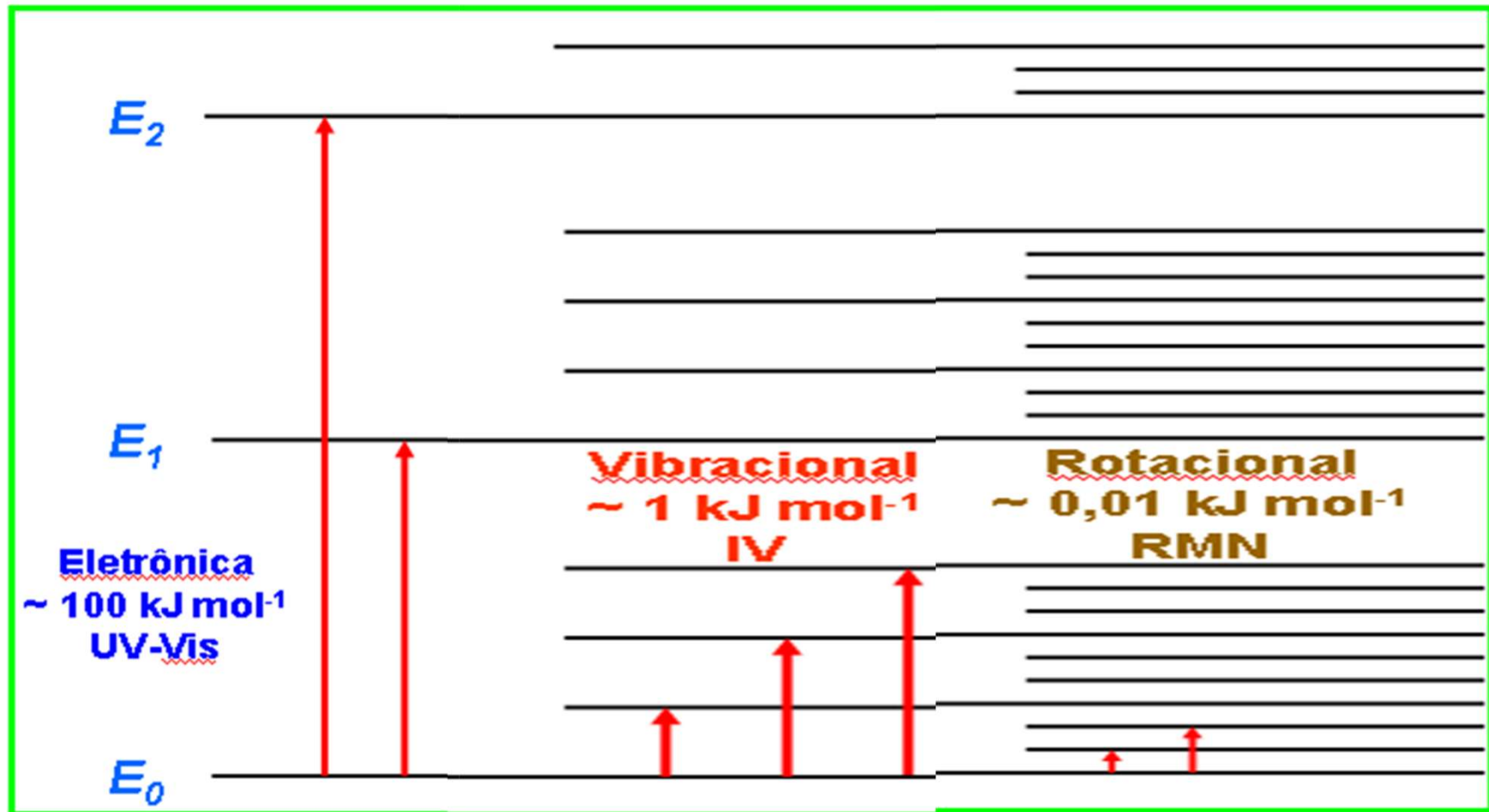
# FUNDAMENTOS DE FT-IR

- ESPECTROELECTROMAGNÉTICO



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## ESPACTRO DE INFRAVERMELHO

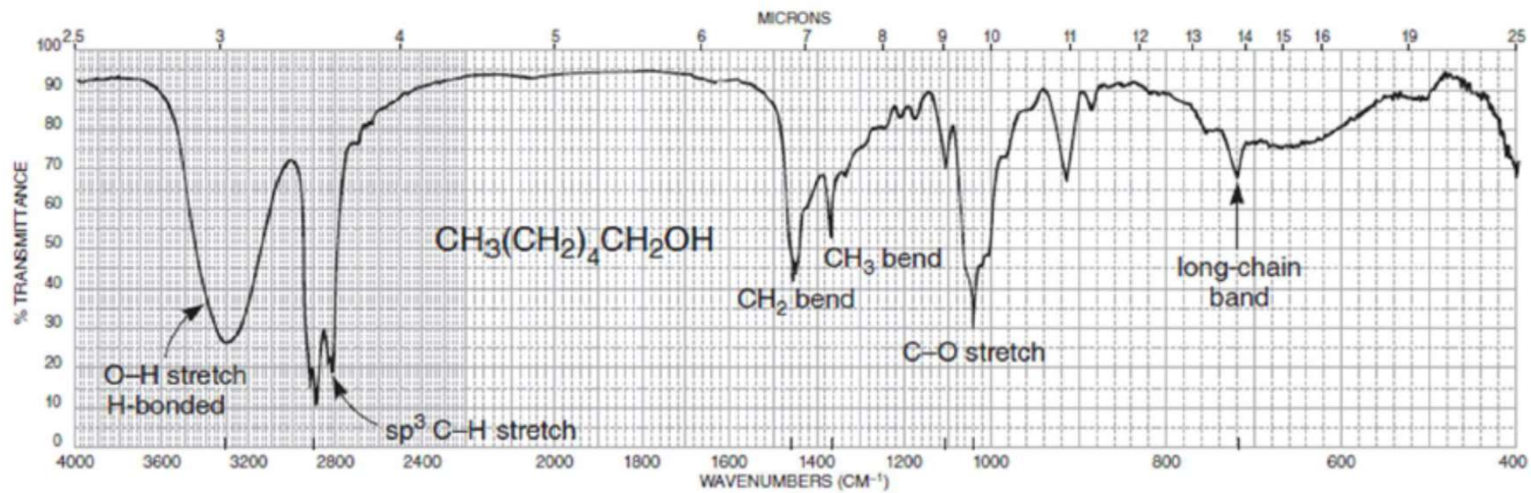
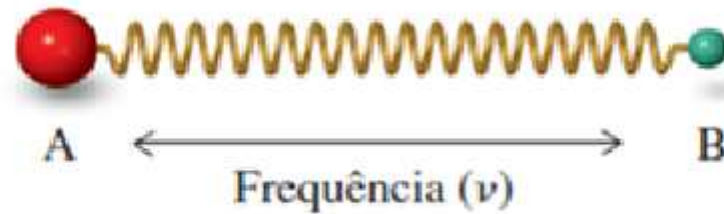


FIGURE The infrared spectrum of 1-hexanol (neat liquid, KBr plates).

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## MODELO DE EXCITAÇÃO VIBRACIONAL (OSCILADOR HARMONICO SIMPLES)

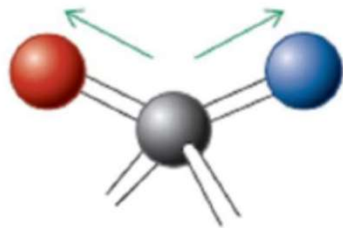


**Figura** Duas massas desiguais em uma mola que oscila (“vibra”): um modelo para a excitação vibracional de uma ligação.

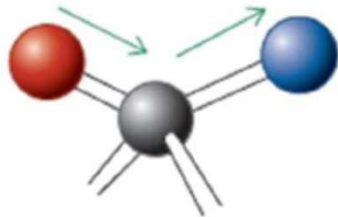


# FUNDAMENTOS DE FT-IR

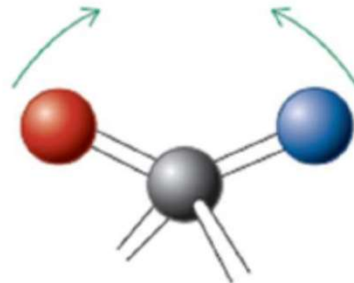
## Vários modos de vibração de um carbono tetraédrico



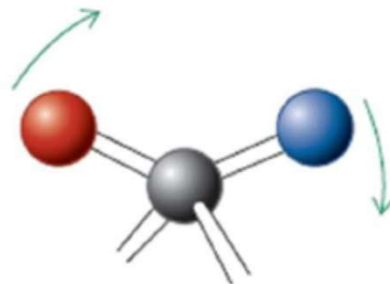
Deformação axial simétrica  
(os átomos das extremidades  
movem-se alternadamente na  
direção do centro)



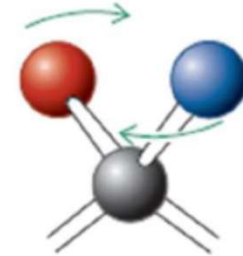
Deformação axial assimétrica  
(um dos átomos se afasta do  
centro enquanto o outro  
se aproxima)



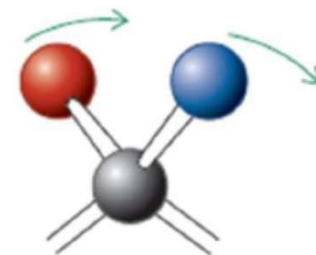
Deformação angular  
simétrica no plano  
("scissoring")



Deformação angular  
assimétrica no plano  
("rocking")



Deformação angular  
assimétrica fora do  
plano ("twisting")



Deformação angular  
simétrica fora do  
plano ("wagging")

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- LEI DE HOOKE E EXCITAÇÃO VIBRACIONAL

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$\bar{\nu}$  = frequency in  $\text{cm}^{-1}$

$c$  = velocity of light =  $3 \times 10^{10}$  cm/sec

$K$  = force constant in dynes/cm

- Massa do átomo em grama ou em amu

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)(6.02 \times 10^{23})}$$

Obs.:

$k \cong 5 \cdot 10^5$  dinas/cm para ligações simples.

$k \cong 2 \times 5 \cdot 10^5$  dinas/cm para ligações duplas

$k \cong 3 \times 5 \cdot 10^5$  dinas/cm para ligações tripl

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## LEI DE HOOKE E EXCITAÇÃO VIBRACIONAL

Removendo o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ) do denominador da expressão de massa reduzida ( $m$ ) tomando sua raiz quadrada, obtemos a expressão:

$$\bar{\nu} = \frac{7.76 \times 10^{11}}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Inserindo os valores de  $\pi$  e  $c$  obtemos a nova expressão:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

$k$  = constante de força em dinas/cm

(1dina =  $1,020 \cdot 10^{-3}$ g)

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- Cálculo do estiramento da ligação C=C

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

### Cálculo do estiramento da ligação C-H

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0.923$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$



## FUNDAMENTOS DE FT-IR

### Cálculo do estiramento da ligação C-D

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D} = \frac{(12)(2)}{12 + 2} = 1.71$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 2206 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## FORÇA DE LIGAÇÃO

- Em geral, **tripla** ligações são **mais fortes** do que **duplas** ou **simples** e tem maior frequência de vibração (maior número de ondas).

• <b>C≡C</b>	<b>C=C</b>	<b>C-C</b>
• 2150cm <sup>-1</sup>	1650cm <sup>-1</sup>	1200cm <sup>-1</sup>



**crece**

- **HIBRIDAÇÃO** afeta a constante de força (f)
- **Ligações são mais fortes na ordem : sp>sp<sup>2</sup>>sp<sup>3</sup>.**
- **As frequências observadas para a ligação C-H é :**
- **(sp) C≡C-H 3300cm<sup>-1</sup> > sp<sup>2</sup> C=C-H 3100cm<sup>-1</sup>**
- **> sp<sup>3</sup> C-C-H 2900cm<sup>-1</sup>**

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

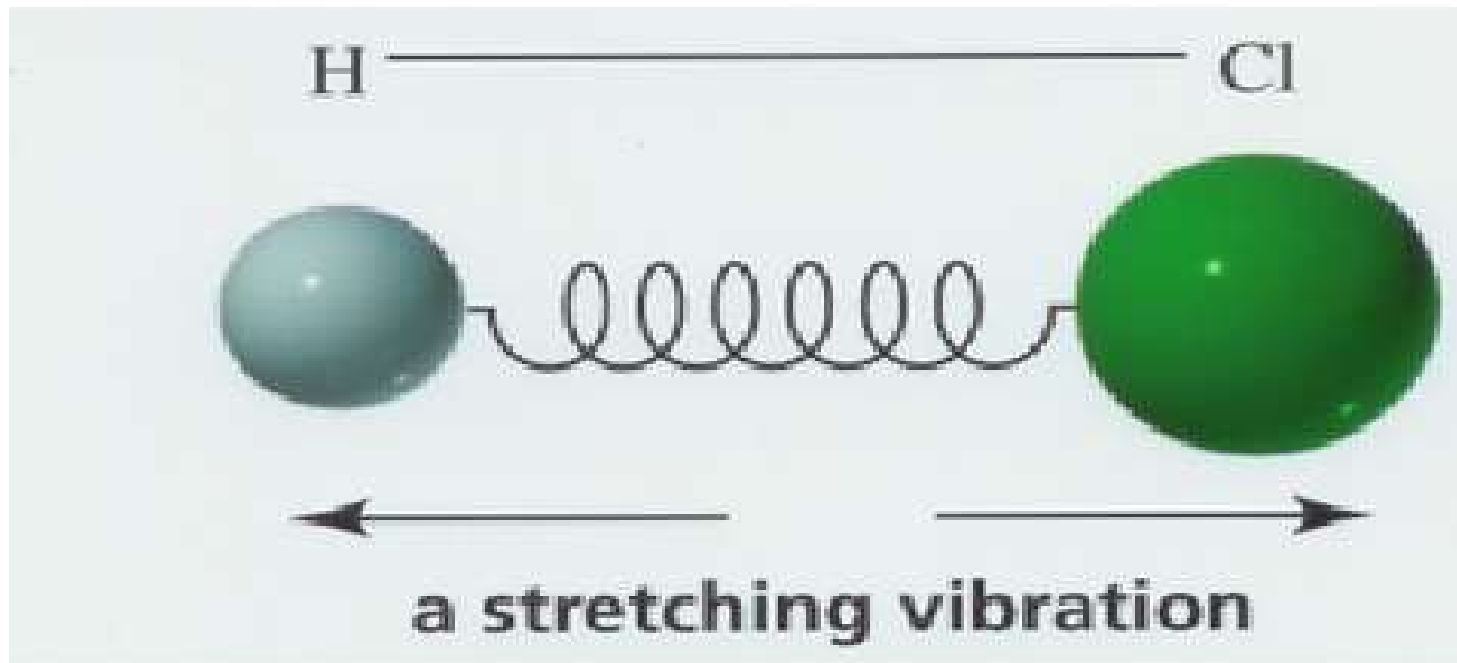
- Estiramento **C-H** ocorre a aproximadamente  $3000\text{cm}^{-1}$ .
- Se a massa dos átomos ligados ao carbono aumentam, a massa reduzida ( $\mu$ ) aumenta, e a frequência de vibração diminui (menor número de ondas).

•	<b>C-H</b>	<b><math>3000\text{cm}^{-1}</math></b>	
•	<b>C-C</b>	<b><math>1200\text{cm}^{-1}</math></b>	
•	<b>C-O</b>	<b><math>1100\text{cm}^{-1}</math></b>	<b><math>\mu</math> aumenta</b>
•	<b>C-Cl</b>	<b><math>750\text{cm}^{-1}</math></b>	
•	<b>C-Br</b>	<b><math>600\text{cm}^{-1}</math></b>	
•	<b>C-I</b>	<b><math>500\text{cm}^{-1}</math></b>	



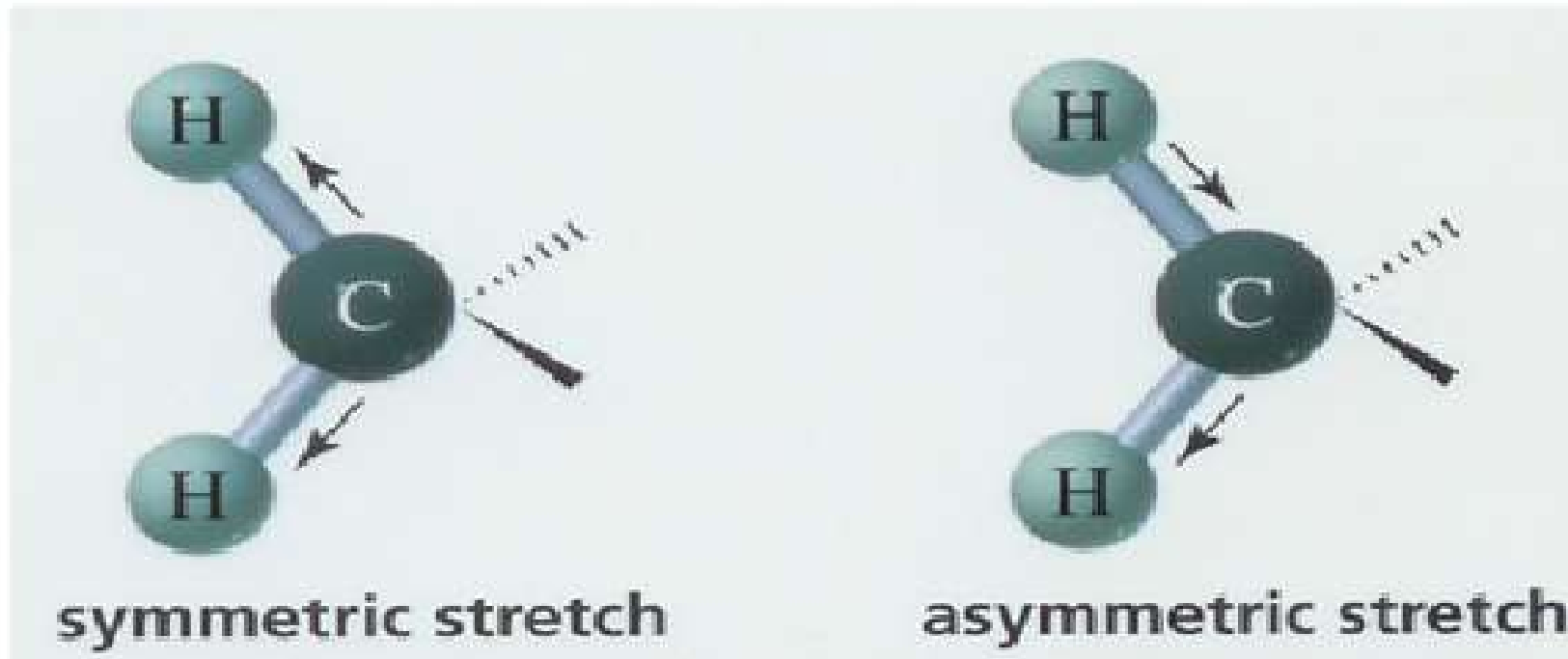
# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO



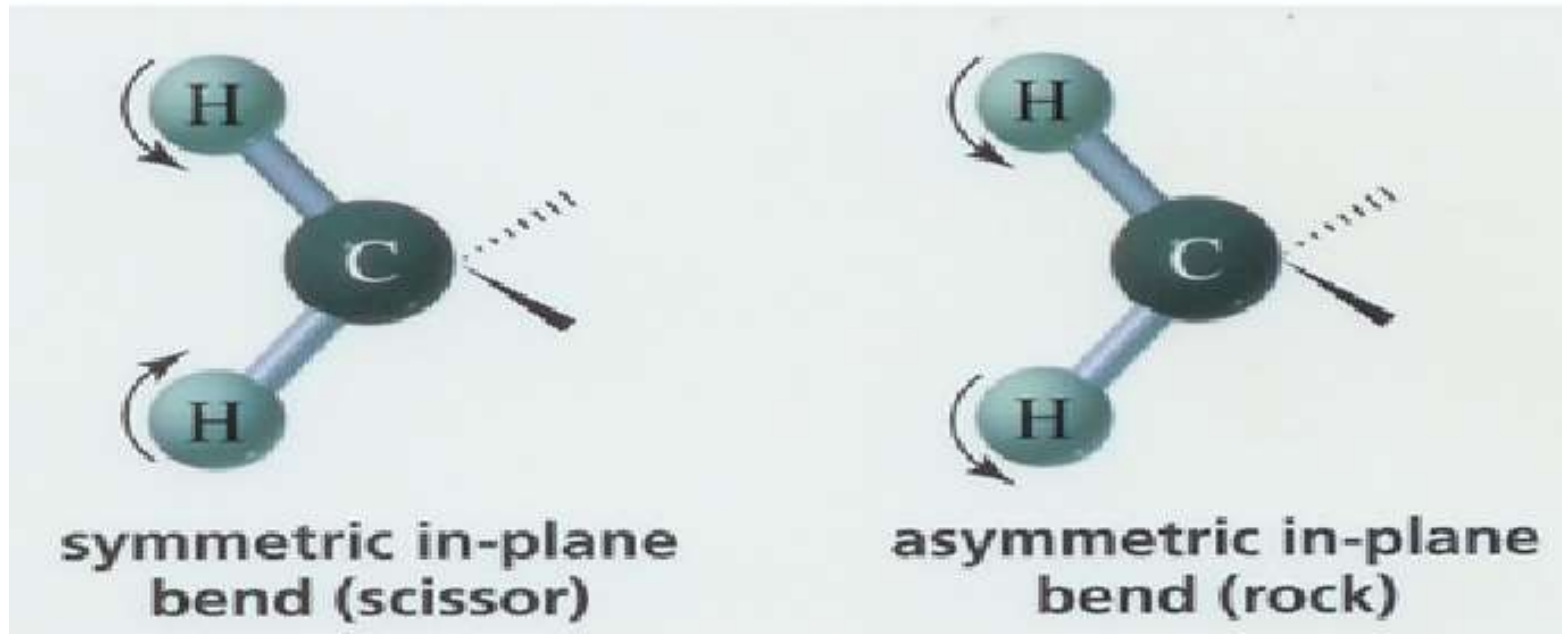
# PRINCÍPIOS BÁSICOS

- **DEFORMAÇÃO** :  
-Movimento de **DEFORMAÇÃO** ocorre em energias mais baixas (menor frequência) do que o movimento de **ESTIRAMENTO** por causa dos valores mais baixos para a constante de força (**K**).

C-H estiramento	$\sim 3000\text{cm}^{-1}$
C-H deformação	$\sim 2950\text{cm}^{-1}$

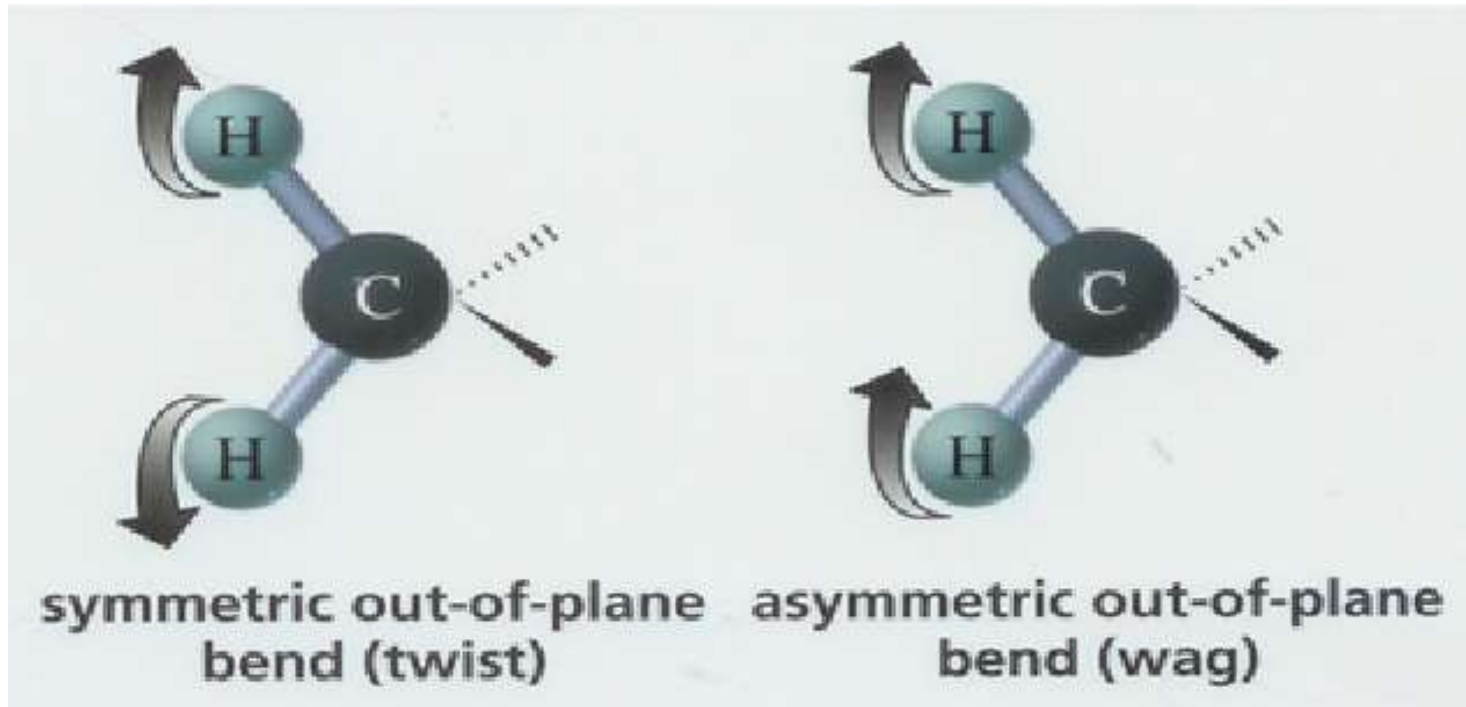
# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## VIBRAÇÃO DE DEFORMAÇÃO (NO PLANO)



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## VIBRAÇÃO DE DEFORMAÇÃO FORA DO PLANO



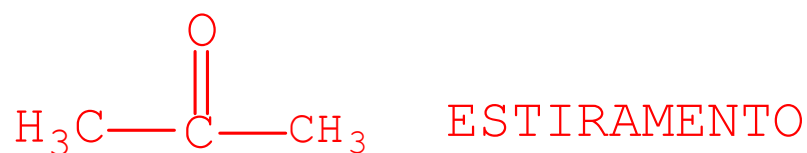
## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- TIPOS DE VIBRAÇÕES NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

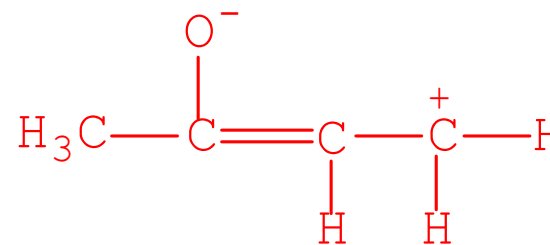
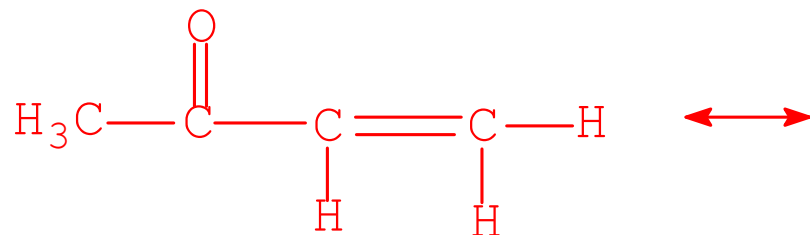
- - ESTIRAMENTO : - ASSIMÉTRICO
- - SIMÉTRICO)
  
- -DEFORMAÇÃO : -FLEXÃO
- -TESOURA
- -BALANÇO
- -OSCILAÇÃO
- -TORÇÃO)
- - GUARDA CHUVA
- - ESTRELA DE DAVID

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- afeta a força e o comprimento de uma ligação e consequentemente, afeta a constante de força ( $f$ )



$\text{C}=\text{O}$  1715  $\text{cm}^{-1}$



ESTIRAMENTO  $\text{C}=\text{O}$  1675 à 1680  $\text{cm}^{-1}$

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## RELAÇÃO ENTRE ENERGIA (E); FREQUÊNCIA (ν) E COMPRIMENTO DE ONDA (λ)

- A energia está relacionada com o comprimento de onda (λ) e com a frequência (ν) pela equação:
  - $E = h\nu = hc/\lambda$  onde  $\nu = c/\lambda$
- Onde **h** é a constante de Planck e **c** é a velocidade da luz.



# FUNDAMENTOS DE FT-IR

- MOLÉCULAS NO ESTADO GASOSO (MOVEM LIVREMENTE DENTRO DE UM RECIPIENTE)
- EXISTEM QUATRO TIPOS DE ENERGIAS

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Translacional}} + E_{\text{Rotacional}} + E_{\text{Vibracional}} + E_{\text{Eletrônico}}$$

$E_{\text{TRANSLACIONAL}}$  = MOVIMENTO DE TRANSLAÇÃO

$E_{\text{ROTACIONAL}}$  = MOVIMENTO DE ROTAÇÃO  
(CENTRO DE GRAVIDADE)

$E_{\text{VIBRACIONAL}}$  = MOVIMENTO DE VIBRAÇÕES

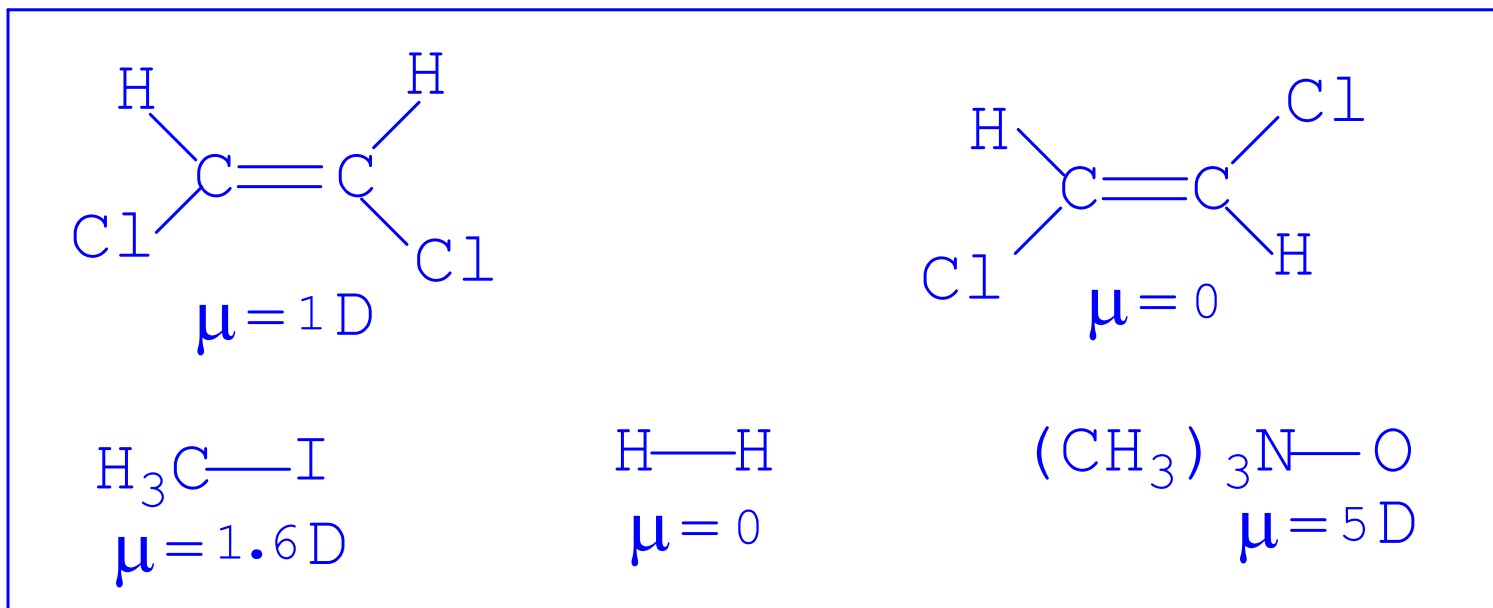
$E_{\text{ELETRÔNICO}}$  = MOVIMENTO DOS ELÉTRONS

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

- **RECORDAÇÃO**
- **Transições eletrônicas** originam absorções no ultravioleta e visível.
- **Vibrações moleculares** originam bandas de absorção na região de infravermelho.
- **Rotações puras** originam absorções na região de microondas.

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- O momento dipolo ( $\mu$ ) mede a concentração de cargas negativas e positivas em diferentes partes da molécula – a unidade é Debye.
- (Momento dipolar igual a zero-inativo no FT-IR)



## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- **VIBRAÇÕES E GRAUS DE LIBERDADE**
- Um átomo apresenta para 3(três) graus de liberdade (x,y,z) para o movimento de translação e 3(três) para movimento de rotação.
- Ex.: Se temos  $n$  átomos: teremos  $3n$  graus de liberdade isto quer dizer: apresenta 3 movimentos de translação e 3 movimentos de rotação.

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- MODOS DE CALCULAR O NÚMERO DE VIBRAÇÕES PARA MOLÉCULAS LINEARES E NÃO LINEARES
- $3n-6$  = modos de vibrações (molécula não linear)
- $3n-5$  = modos de vibrações (molécula linear)
- \*\*\*Onde  $n$  = Número de átomos da molécula.

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- Ex. : H<sub>2</sub>O (angular) para a água (n = 3 átomos)
- $3n - 6 =$  modos de vibrações
- $3 \times 3 - 6 = 3$  (apresenta 3 modos de vibrações)
- Ex. CH<sub>4</sub> (angular) (n = 5 átomos)
- $3n - 6 =$  modos de vibrações
- $3 \times 5 - 6 = 9$  (apresenta 9 modos de vibrações)

## FUNDAMENTOS DE FT-IR

- **Ex. CO<sub>2</sub> (linear) ( n = 3 átomos)**
- **3n-5 = modos de vibrações ( molécula linear)**
- **3 x 3 - 5 = 4 (apresenta 4 modos de vibrações)**

# FUNDAMENTOS DE FT-IR

## FENÔMENOS QUE DIFICULTAM VER O N<sup>o</sup> DE BANDAS TEÓRICAS

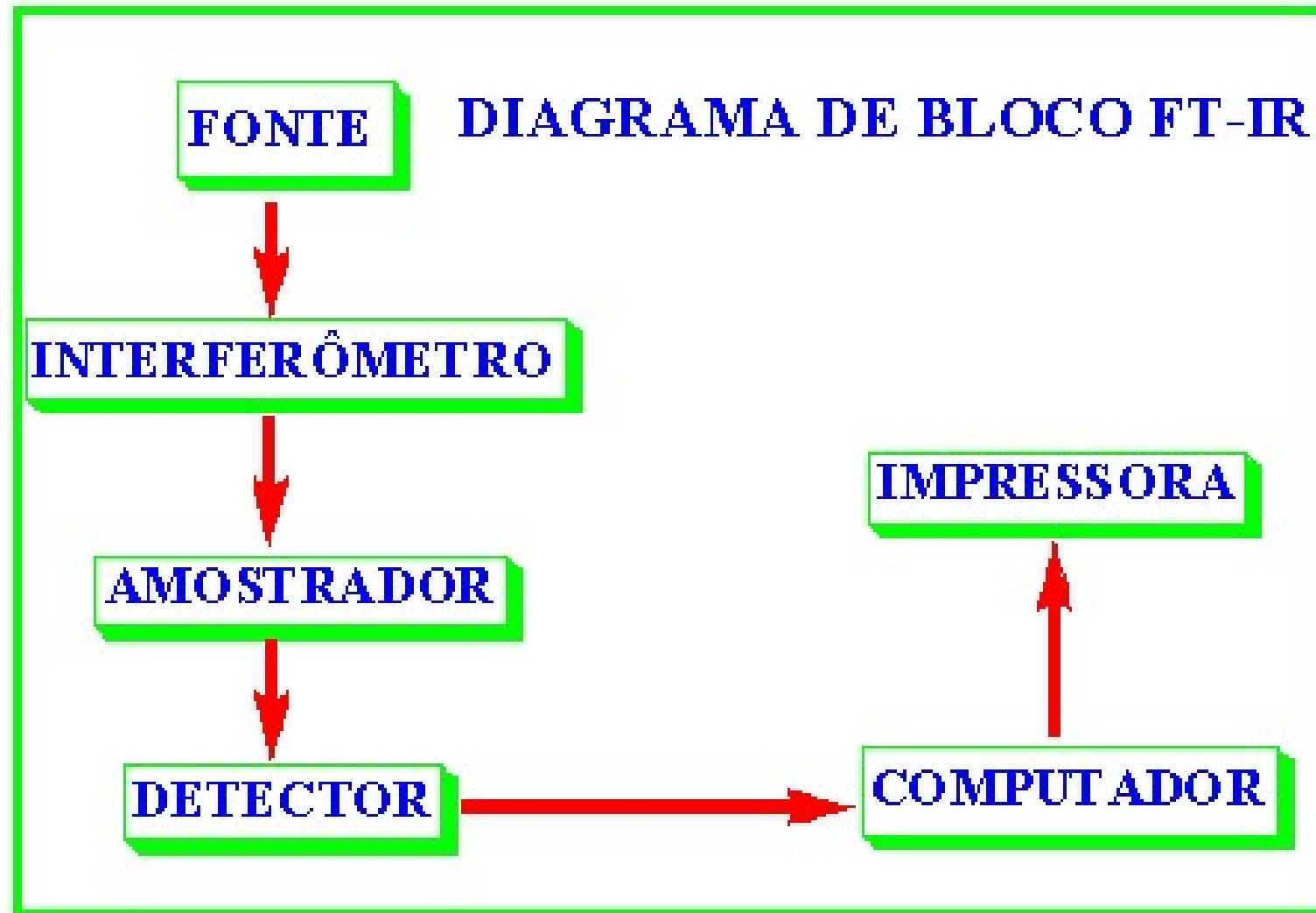
- 1) Frequência fundamentais que caem fora da região  $4000-400\text{cm}^{-1}$  .
- 2) Vibrações fundamentais muito fracas.
- 3) Vibrações fundamentais tão próximas que sua separação é muito difícil.
- 4) Ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria.
- 5) O não aparecimento de certas vibrações fundamentais que não provocam o momento de dipolo da molécula.



# EQUIPAMENTOS

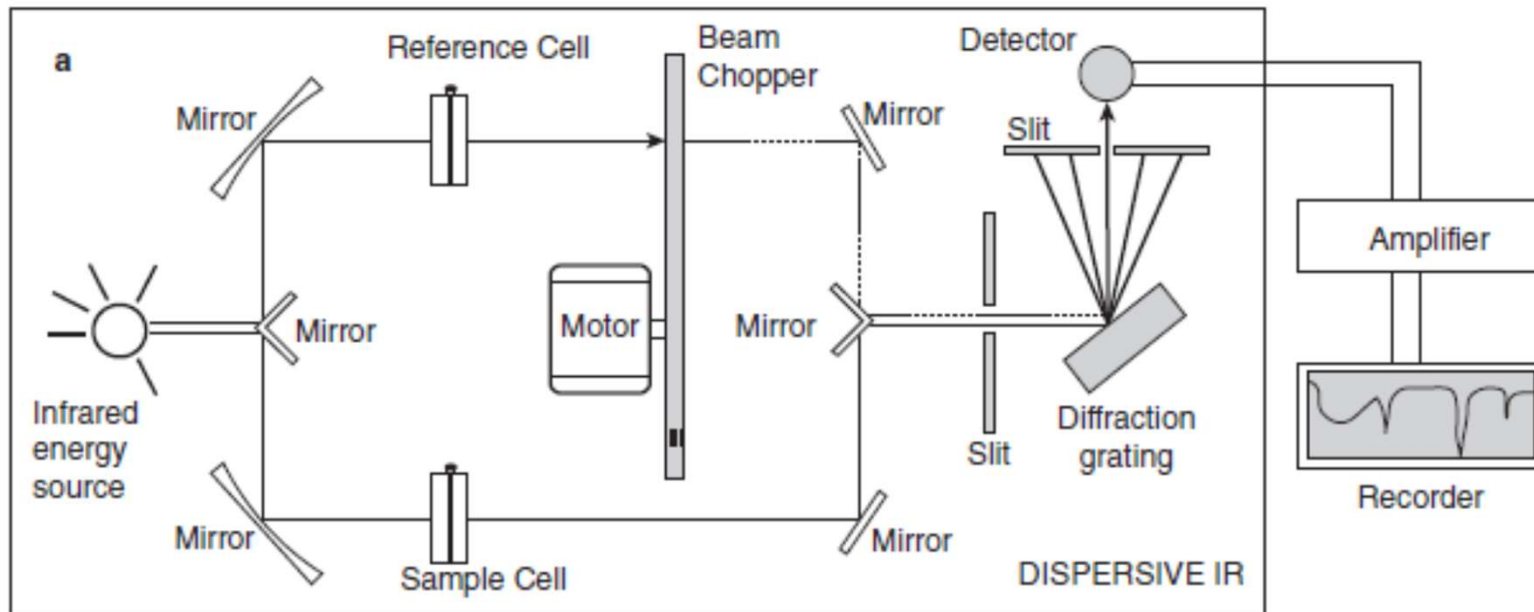


# EQUIPAMENTOS



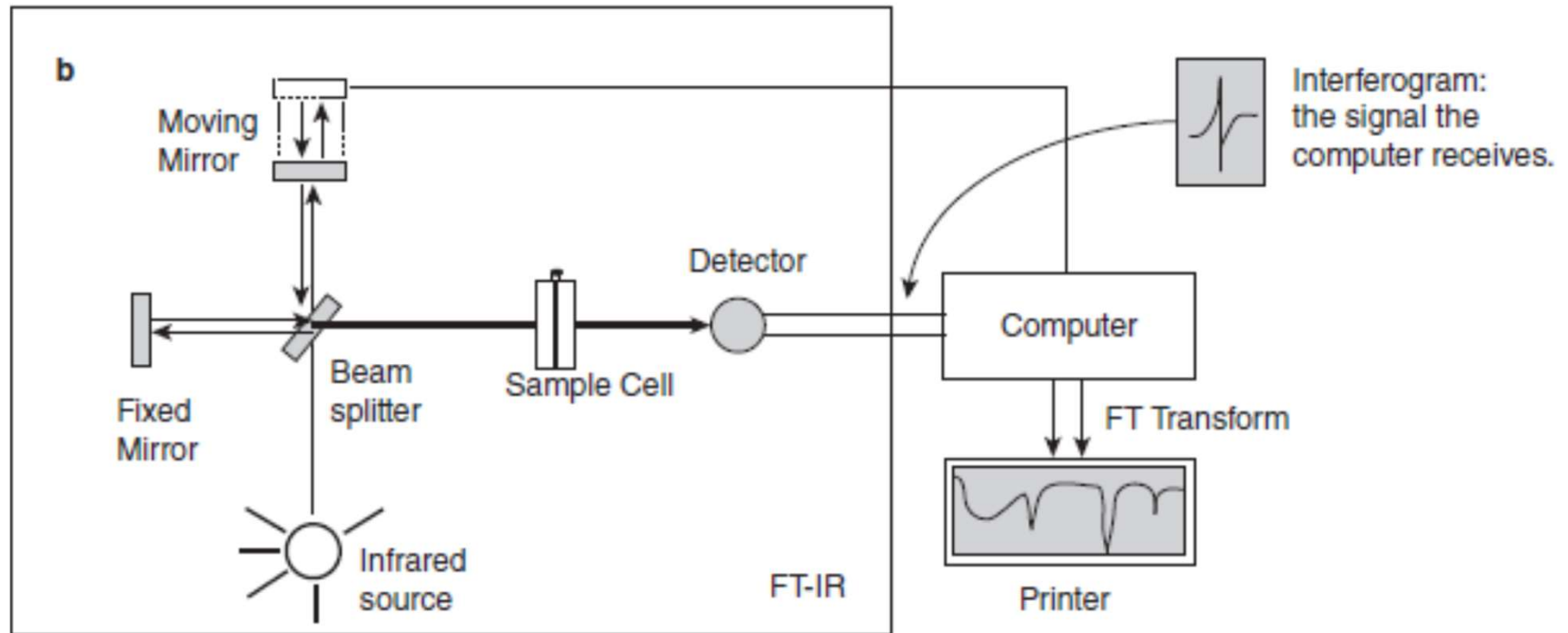
# EQUIPAMENTOS

## APARELHO DISPERSIVO

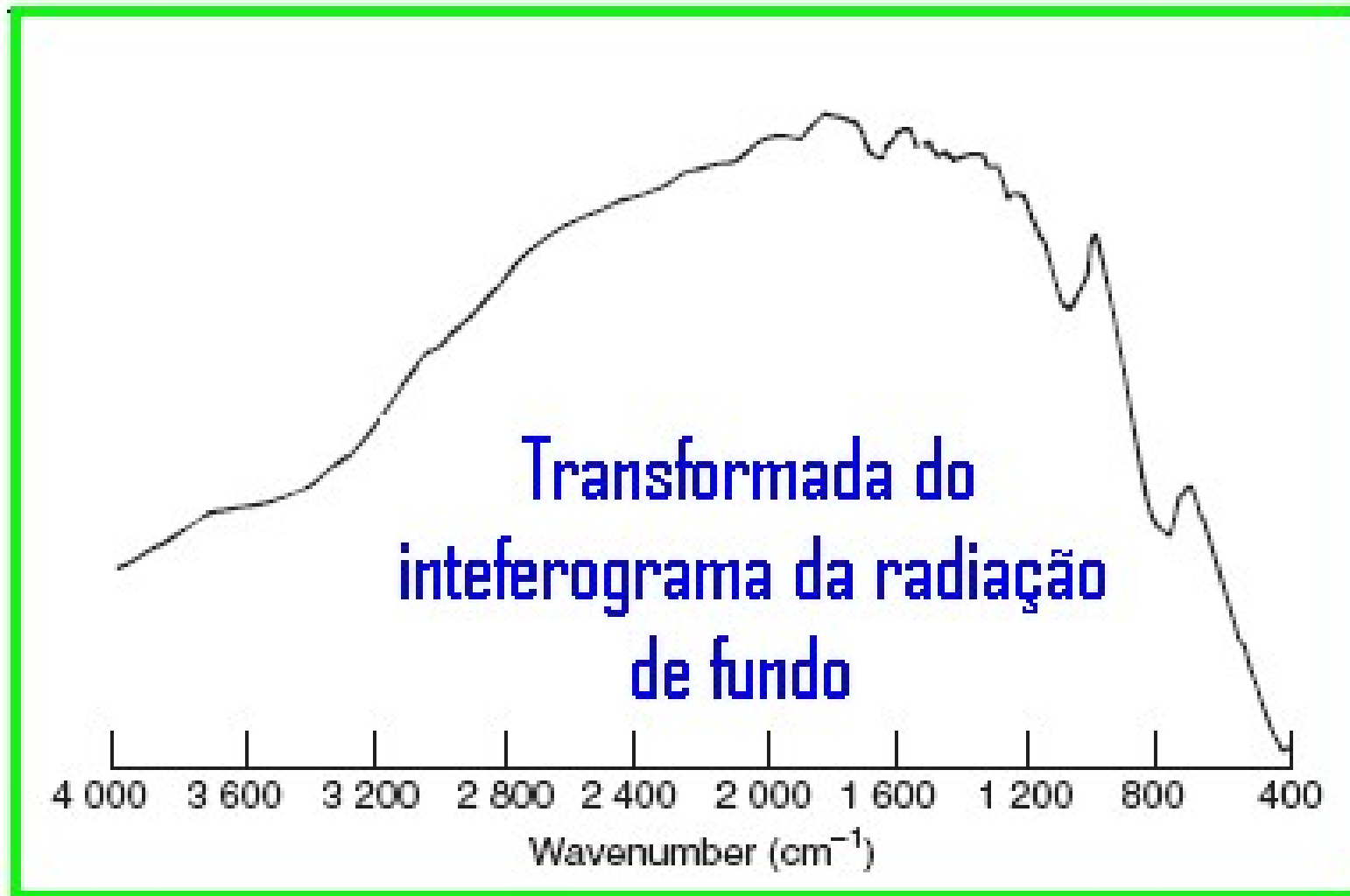


# EQUIPAMENTOS

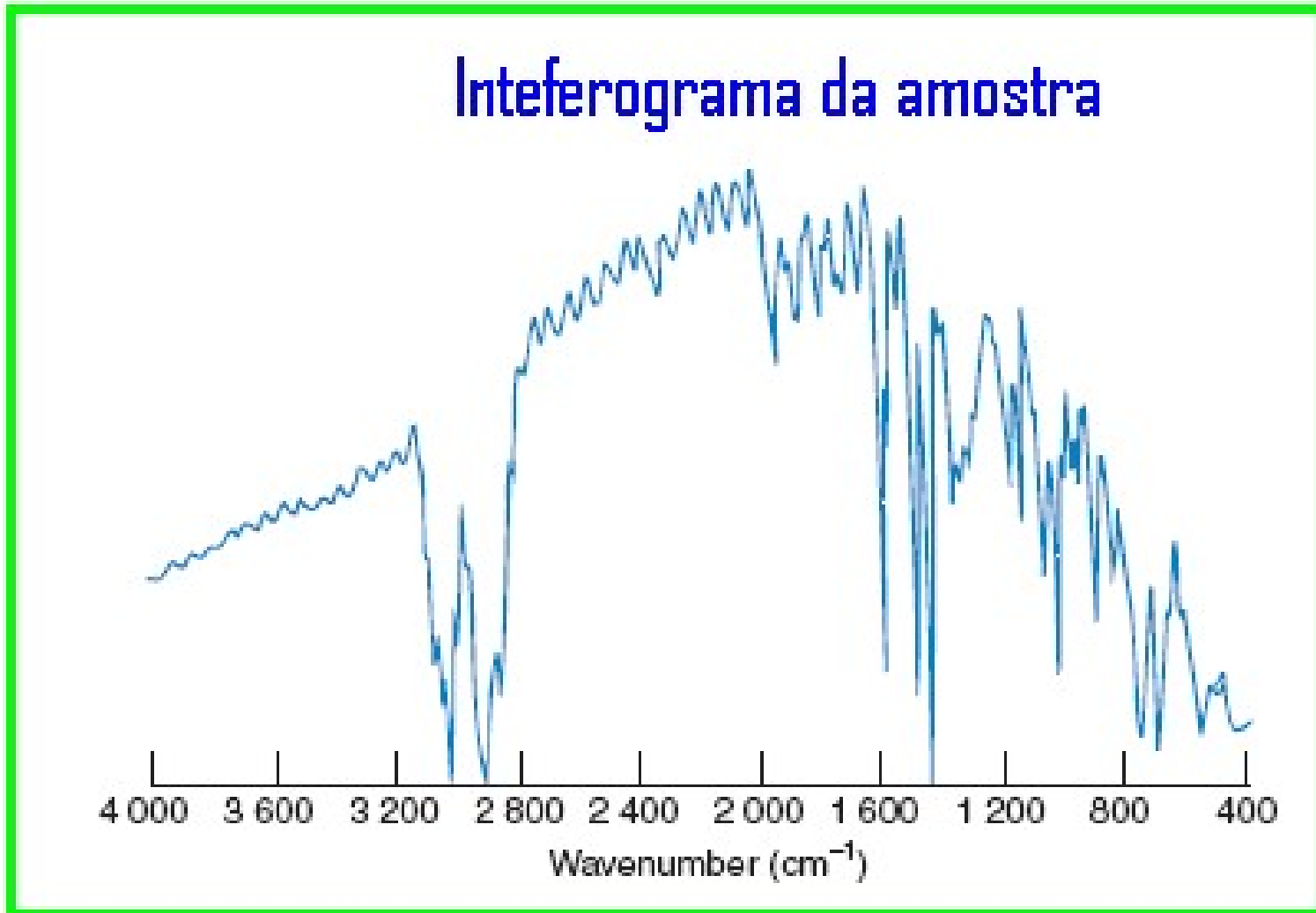
## APARELHO FT-IR



# EQUIPAMENTOS

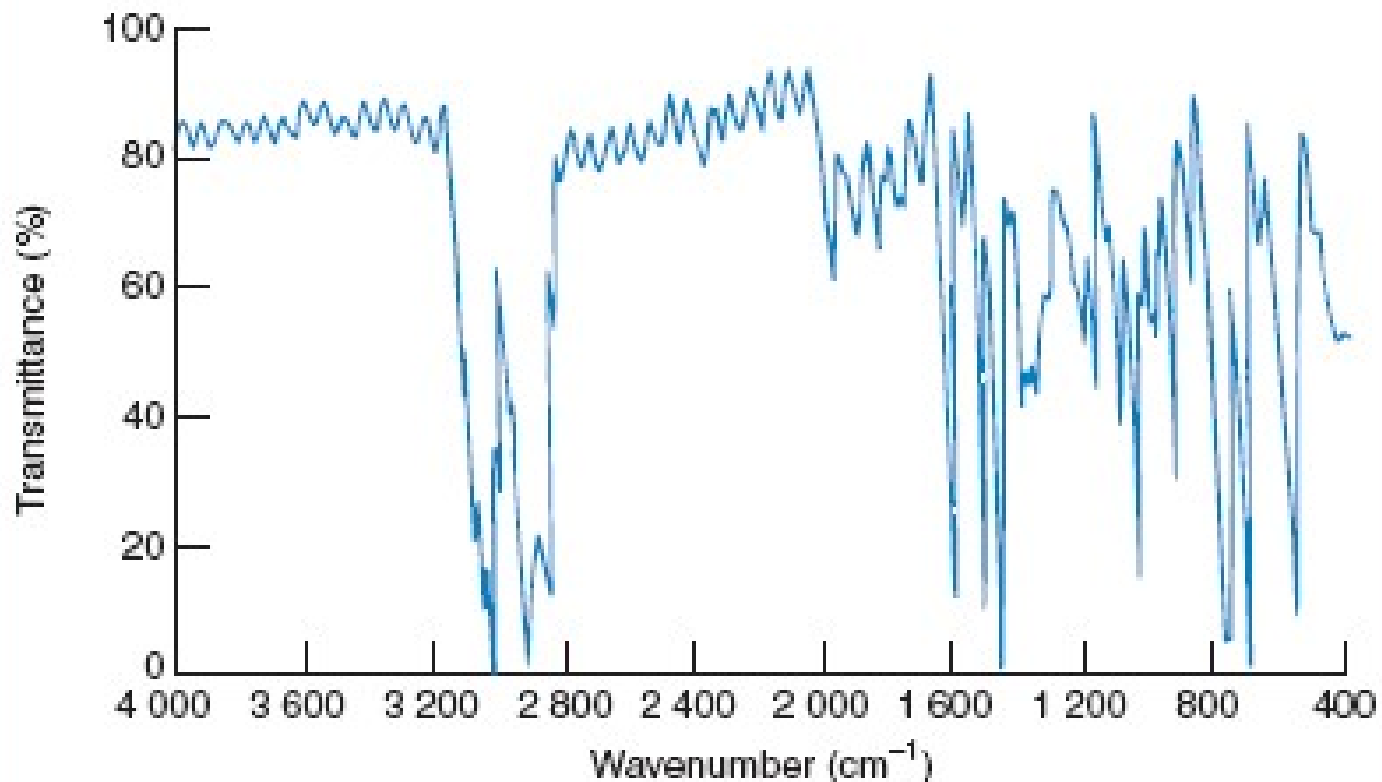


# EQUIPAMENTOS



# EQUIPAMENTOS

Espectro de infravermelho do poliestireno  
após a aplicação do algoritmo



# EQUIPAMENTOS

- **FONTES**

- Os tipos de fontes utilizados apresentam também grande diversidade. Tal, diversidade depende da região espectral de interesse.

- Na região standard ( $5000-400 \text{ cm}^{-1}$ ), elementos cerâmicos em altas temperaturas e **Globars**.



# EQUIPAMENTOS

## DIVISORES DE FEIXE

- Os divisores de feixe são escolhidos de acordo com a região espectral de trabalho.
- Na situação standard, geralmente são utilizados substratos de KBr ou CsI, revestidos com filmes de Germânio.

# EQUIPAMENTOS

- **DETECTORES**

- Os detectores mais usados na região **standard** são aqueles à base do material piroelétrico sulfato de triglicina deuterada (**DTGS**).
- São utilizados, também, geralmente como opcionais, os detectores do tipo **MCT** (telureto de cádmio e mercúrio).

# EQUIPAMENTOS

- **RESOLUÇÃO**
- A resolução em número de onda para as configurações standard está na faixa de  $5 - 0,2 \text{ cm}^{-1}$ .
- **TEMPO DE VARREDURA**
- As velocidades de varredura do espelho móvel geralmente se encontram na faixa de  $0,01 - 3,1 \text{ cm/s}$ , o que permite a obtenção de espectros em  $0,2\text{s}$  para o espectro completo na região standard.

# EQUIPAMENTOS

- **CALIBRAÇÃO/ ALINHAMENTO**
- **A calibração e o alinhamento dos equipamentos com transformada de Fourier são feitos pela utilização de um laser.**
- **Quase todos os modelos e marcas fazem uso de lasers de He-Ne, radiação 632,8 nm, com potências da ordem de 0,3 a 0,6 mW.**

## APLICAÇÕES

- **-Comparação de substâncias (8-16  $\mu$  região de impressão digital).**
- **-Reconhecimento de grupos funcionais (características acentuadas).**
- **-Separação de um produto desejado (destilação e cromatografia).**
- **-Grau de pureza (molécula com grau de pureza conhecida, padrão).**

## APLICAÇÕES

- **-Estudo da ligação hidrogênio (Ex. O-H e N-H). Força de ligação e frequência são inversamente proporcionais).**
- **-Análise quantitativa de misturas.**
- **-Estudos de transformações químicas.**
- **-Acompanhamento de processos químicos.**
- **-Elucidação da estrutura de compostos orgânicos desconhecidos.**
- **-Acompanhamento do progresso de muitas reações orgânicas, através de análise de tempos em tempos da reação.**

## APLICAÇÕES

- -Transformação de ésteres para ácidos carboxílicos e álcoois (Vice-verso).
- -Acompanhamento da purificação de um produto (por coluna cromatográfica).
- -Detecção de pontes de hidrogênio e outras interações intermoleculares.
- -Determinação de constantes de equilíbrios.
- -Acompanhamento de reações químicas.

## **INFRAVERMELHO ATR E HATR**

**EXISTEM DUAS TÉCNICAS PRINCIPAIS PARA ANÁLISES NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO:**

- **(ATR) ATTENUATION TOTAL REFLECTANCE**
- **(HATR) HORIZONTAL ATTENUATION TOTAL REFLECTANCE**



# INFRAVERMELHO ATR E HATR

(ATR)

## ATTENUATION TOTAL REFLECTANCE

- - Os raios ultrapassam o **interior da amostra** que deveria estar posicionada no suporte adequado.
- - Filmes de sólidos e líquidos ou gel.
- - Análise não destrutiva.

# EQUIPAMENTOS



## INFRAVERMELHO - ATR

- **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**
- Pastilha de Na Cl



## INFRAVERMELHO - ATR

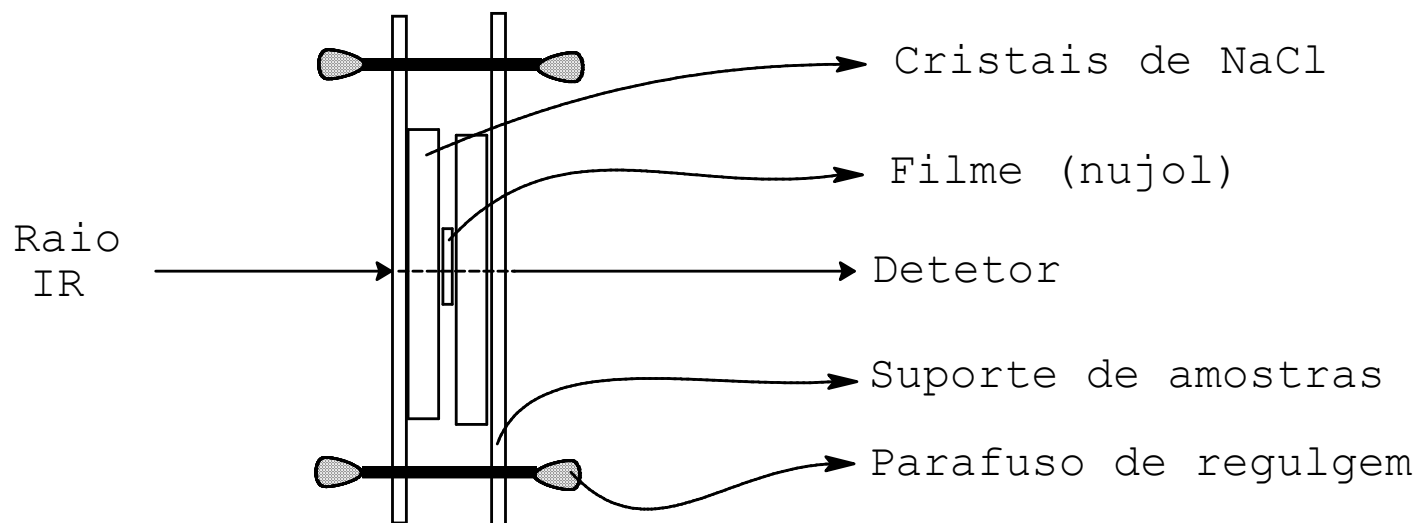
- **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**
- Pastilha com amostra colocado do aparelho de IV.



# INFRAVERMELHO - ATR

## PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

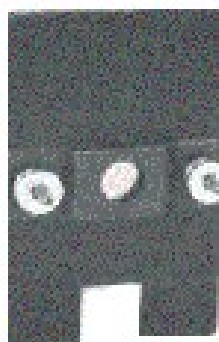
Princípio de Operação ATR



## INFRAVERMELHO - ATR

- **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**
- **Suporte para vários tipos de amostras.**

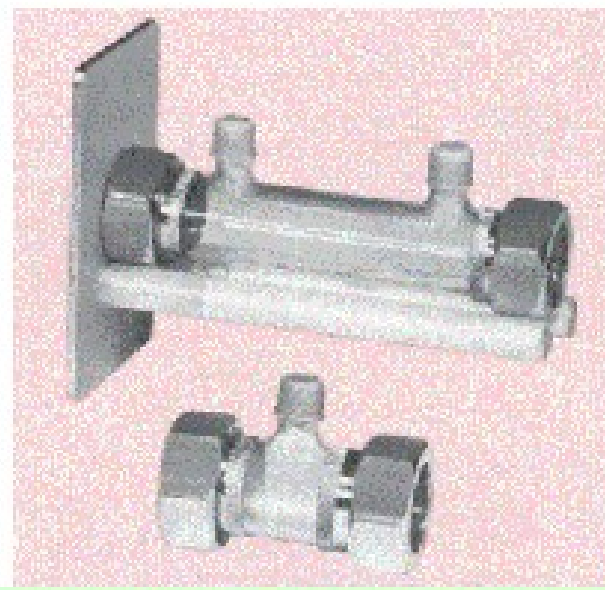
Sólido/líquido



Soluções



Gasosa



# INFRAVERMELHO ATR E HATR

## (HATR)

### HORIZONTAL ATTENUATION TOTAL REFLECTANCE

- **Permite análise de sólido, líquido, pó, pasta e gel.**
- **É uma técnica não destrutiva e emprega na pequena quantidade de amostra.**
- **Os raios não penetram muito nas amostras.**
- **Esta técnica é ideal para analisar soluções com fortes absorções no infravermelho, semelhantes a emulsões e soluções aquosas.**

# INFRAVERMELHO - HATR

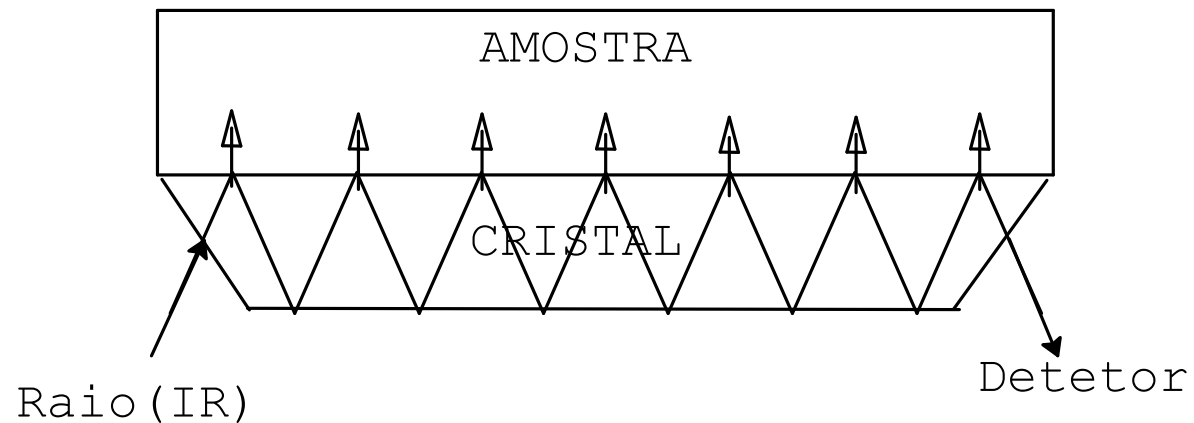
## PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

### HATR

(Horizontal Attenuated Total Reflectance)

Princípio de operação de HATR

Crítal = Seleneto de Zinco (ZnSe)





# EQUIPAMENTOS



## INFRAVERMELHO - HATR

- **CRISTAIS DE SELENETO DE ZINCO (ZnSe) :**
- Os cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe) permite uma janela de 650 -17000cm<sup>-1</sup> é o mais usado.
- Os cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe) são altamente tóxicos.
- Os cristais de Seleneto de Zinco(ZnSe) não são resistente a temperaturas superiores a 33° C.
- Os cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe) são resistentes a amostras com água.
- Os cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe) não são compatíveis com muitos ácidos e bases, libera gases altamente tóxicos.

## INFRAVERMELHO - HATR

- **CRISTAIS DE GERMANIO (GE)**
  - Os cristais de germânio (Ge) tem um alto índice de refração de 4,0 e pode ser utilizado com amostra que possuam um **altíssima absorbância** como fileiras de carbonos em polímero, borrachas e amostras com alto conteúdo de água.
- CRISTAIS DE GERMANIO (GE)**

# **INFRAVERMELHO**

## **REFERÊNCIAS**

## **BIBLIOGRÁFICAS**

**]**

**(VER REFERÊNCIAS DA 1ª AULA)**

# INFRAVERMELHO

**FIM DA 1ª PARTE DA AULA**